



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102030375 A

(43) 申请公布日 2011.04.27

(21) 申请号 201010531111.7

(22) 申请日 2010.10.29

(71) 申请人 北京矿冶研究总院

地址 100070 北京市丰台区南四环西路 188  
号总部基地十八区 23 号楼

(72) 发明人 王成彦 李敦钊 尹飞 陈永强  
杨永强 揭晓武

(51) Int. Cl.

*C01G 51/00* (2006.01)

*H01M 4/485* (2010.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法

(57) 摘要

一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,在常温下用机械破碎机将失效锂离子电池或生产钴酸锂电池时的边角废料破碎,加入水和醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,制得电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜内,控制釜内温度为 50 ~ 150℃,通入或加入浸出添加剂二氧化硫、氢气中的一种,或加入水合肼,搅拌浸出后冷却、过滤,在滤液中加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂中的一种,或加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种组成的复合沉淀剂,获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴的混合物,经烘干、高温焙烧,产出钴酸锂产品。特别适合于中小企业处理规模,是一种含钴二次资源直接材料化的有效方法。

1. 一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,将失效锂离子电池或生产钴酸锂电池时的边角废料破碎成电池碎料,用稀硫酸水溶液洗涤,加入含醋酸、硫酸、盐酸或硝酸的水溶液,制得电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜,升高釜内温度,通入或加入浸出添加剂,或在混合物水溶液中加入水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖中的一种添加剂;搅拌浸出,浸出后将混合物水溶液冷却、过滤,在滤液中加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂中的一种,或加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种形成复合沉淀剂,获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的混合物,经烘干、高温烧结,产出钴酸锂;其特征包括以下步骤:

常温下先用机械破碎机将失效锂离子电池或生产钴酸锂电池时的边角废料破碎成电池碎料,用稀硫酸水溶液洗涤二次,然后加入含醋酸、硫酸、盐酸或硝酸的水溶液,制得电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜,升高釜内温度,控制釜内温度为  $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ,通入或加入浸出添加剂,添加剂二氧化硫或氢气的分压为  $0.005 \sim 0.8\text{MPa}$ ;或在混合物水溶液中加入水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖中的一种添加剂;搅拌浸出,接着将混合物水溶液冷却、过滤,在滤液中加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂中的一种,或加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种形成复合沉淀剂,获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的混合物,经烘干、高温烧结,产出钴酸锂。

2. 由权利要求 1 所述的一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,其特征是失效锂离子电池原料包括各种含钴酸锂的失效可充式二次锂离子电池,以及生产钴酸锂电池时的边角废料。

3. 由权利要求 1、2 所述的一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,其特征是常温下用机械破碎机将失效锂离子电池破碎至小于  $3 \sim 10\text{mm}^2$  碎料,不需要将碎料分选、筛分,用  $2 \sim 5\text{g/L}$  的稀硫酸水溶液洗涤二次,洗涤后滤干水,然后再加入水和醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,调配成电池碎料与酸的混合物水溶液,酸浓度为  $0.2 \sim 3.5\text{mol/L}$ ,液固比  $3 \sim 20 : 1$ 。

4. 由权利要求 1、3 所述的一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,其特征是将电池碎料与酸的混合物水溶液装入密闭的压力反应釜内,升高釜内温度,控制温度为  $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

5. 由权利要求 1、4 所述的一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,其特征是压力反应釜内温度达到一定时,通入二氧化硫或氢气中的一种,二氧化硫或氢气的分压为  $0.005 \sim 0.8\text{MPa}$ ;或加入加入水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖中的一种,水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖在混合物水溶液中的浓度为  $3 \sim 20\text{g/L}$ ;压力反应釜内混合物水溶液浸出反应时间为  $0.5 \sim 2.5\text{h}$ 。

6. 由权利要求 1、5 所述的一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,其特征是浸出反应后,将压力反应釜内的电池碎料与酸的混合物水溶液冷却至  $85^{\circ}\text{C}$  下,并将釜内压力降低至常压,放出混合物水溶液,经过滤,得到含锂、钴的滤液,洗涤滤渣一次,洗水与滤液混合,获得含锂、钴的滤液。

7. 由权利要求 1、6 所述的一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,其特征是在含锂、钴的滤液中加入浓度为  $1 \sim 5\text{mol/L}$  的碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂水溶液,或加入浓度  $1 \sim 5\text{mol/L}$  碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与浓度为  $0.5 \sim 4\text{mol/L}$  的氢氧化钠、氢

氧化钾中的一种组成复合沉淀剂水溶液,至滤液的 pH 值至 6.5 ~ 13,过滤后获得含碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的沉淀物,用水洗涤二次,经 80 ~ 110℃ 烘干,用少量碳酸锂或碳酸钴或四氧化三钴调整锂钴比,在 600 ~ 950℃ 高温焙烧,产出钴酸锂。

## 一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,属有色金属资源循环利用和电池材料制备技术领域。尤其是涉及钴酸锂为正极材料的失效锂离子电池及边角废料的处理方法,不经过分离正极材料的许多预处理工序,采用特殊的浸出手段,使锂、钴元素进入溶液,再从溶液中沉淀锂、钴,经焙烧制备钴酸锂,提供一种不限规模的失效锂离子电池直接材料化的方法。

### 技术背景

[0002] 钴是国内短缺的战略金属资源,是对外依存度最高的金属之一,达到 90%以上,每年需进口大量的各种含钴原料。目前我国用于二次电池生产所消耗的钴金属量约占其总消费量的 50%,电池生产是消费金属钴量最大的行业。

[0003] 随着经济、技术的发展和人们生活水平的提高,各种便携式电子产品,如手机、笔记本电脑、数码相机和摄像机等已成为人们工作和生活的日常普通用品。目前大多数锂离子电池都使用钴酸锂正极材料。以钴酸锂为正极材料的锂离子电池不含镉、铅、汞等对环境有严重污染的元素,由于工作电压高、体积小、重量轻、比能量高、无记忆效应、无污染少、自放电小、循环寿命长等优点,同时钴酸锂性能稳定、合成方法简单,是较理想的锂离子电池的正极材料,以钴酸锂为正极材料的锂离子电池已成为用量最大的二次便携式电池,尤其在移动通讯领域使用量急剧增加。近年来,为降低锂离子电池的制作成本,除以其它金属部分代替正极材料钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 的钴元素外,还开发了锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂及锂钴锰镍复合氧化物锂离子电池,但这些锂离子电池主要用作动力电池。作为便携式电子产品的可充式电池,以钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 为正极材料的锂离子电池有不可替代的作用,每年大量手机的更新换代和废弃,以及锂离子电池制造厂商不可避免产生的各种废料,相应产生数量巨大的含钴酸锂的失效锂离子电池或废料,成为钴金属再生回收和循环利用的最重要资源之一。

[0004] 含钴酸锂的失效锂离子电池价值高,其中主要有价金属为 Li、Co、Cu、Al,外壳有塑料或铝包装,随用途和品牌而变化很大,如有一些笔记本电脑所用锂离子电池外壳还采用不锈钢。锂离子电池由正极、电解液、负极等主要部分组成。电池的正极由约 90%的正极活性物质钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )、约 7%~8%的乙炔黑导电剂、约 3%~4%的有机粘合剂均匀混合后,涂布于厚约 20  $\mu\text{m}$  的铝箔集流体上。电池的负极由约 90%的负极活性物质炭素材料、4%~5%的乙炔黑导电剂、6%~7%的粘合剂均匀混合后,涂布于厚约 20  $\mu\text{m}$  的铜箔集流体上;正负极的厚度约为 0.18~0.2mm,中间用厚度约 10  $\mu\text{m}$  的聚乙烯膜隔开,并充以六氟磷酸锂的有机碳酸酯电解液。失效锂离子电池的成分比较复杂,钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$  在充放电过程中也会发生变化。

[0005] 对失效锂离子电池的处理和回收利用,主要有化学法和机械法。化学处理方法中比较典型的流程为:破碎、电解液处理、焙烧、磁选、细磨、分类和筛分、再经熔炼,产出高品位的钴合金,再经湿法处理,产出金属钴或碳酸钴和碳酸锂。机械法(物理方法)比较典

型的流程为：破碎、电解液处理、热处理、磁选、细磨，再经分类筛分和分离，产出含铜废料和精制钴料，其中精制钴料主要包括炭素材料、氧化铜、氧化铝、氧化钴、四氧化三钴和钴酸锂等，还可能含有少量锡铅焊料的氧化物，还要进一步浸出提取处理。

[0006] 日本是最先开展失效锂离子电池回收的国家之一，索尼公司和住友金属矿山公司合作开发了从失效锂离子电池中回收钴等元素的技术，在世界上最早提出了索尼-住友工艺 (Sony Sumitomo process)。其工艺为先将电池焚烧，以除去有机物，再筛选去铁和铜，将残余的粉末溶于热的酸溶液中，再萃取提取钴。该方法主要包括两个部分：首先在索尼公司下属工厂内将废电池经热处理，将电池打开，接着在住友公司下属工厂提取钴。经过 1000℃ 焙烧热处理后可使电池打开，并将可燃物如电解质、隔膜材料焚烧除去，然后将电池破碎、筛分。筛上物主要含 Fe、Cu 和 Al，用磁选方法进一步分离；而筛下物成分主要为碳、 $\text{LiCoO}_2$  或 (和)  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ ，再经浸出、萃取提取钴。

[0007] 意大利罗马大学 M. Contestabile 等在实验室内用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 有机溶剂将电极材料的粘结剂 (聚偏二氟乙烯, PVDF) 溶解，使  $\text{LiCoO}_2$ 、碳粉与集流体分离，再用盐酸浸出处理  $\text{LiCoO}_2$  与碳粉的混合物。但有机溶剂价格昂贵，使用过程中损失大，实际价值不大。

[0008] 韩国开发了从失效锂离子电池中再生钴酸锂的湿法冶金方法-非晶型柠檬酸盐沉淀法。工艺流程为：失效锂离子电池→热预处理 (电池解离、硬化塑料)→一次破碎→一次筛分→二次热处理→二次筛分→高温焙烧→硝酸介质还原浸出 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  作还原剂)→净化除杂→柠檬酸沉淀→高温焙烧→钴酸锂。具体过程是将从集流体上分离出的锂离子电极材料在 700 ~ 900℃ 高温脱碳后，接着用硝酸与双氧水的混合溶液处理，钴、锂的浸出率达到 95%。得到硝酸盐溶液后，加入柠檬酸，经浓缩成为凝胶前驱体，950℃ 煅烧 24h 后得到结晶度高的  $\text{LiCoO}_2$  产物。

[0009] 国内研究者等先用 NaOH 溶解锂离子电池正极材料中的铝，在硫酸与双氧水体系中溶出  $\text{LiCoO}_2$ ，然后用草酸铵使钴生成沉淀得到分离。或者使用 NaOH 碱浸除铝，硫酸与双氧水混合体系或单独用硫酸溶解锂离子电池 NaOH，草酸沉钴，然后萃取铜和剩余钴等。国内有一些企业采用这种方法处理，产生了大量中间废液，工艺较复杂，污染较大，各种金属分别单独回收，产品分散，成本高。国内一般处理失效锂离子电池时，采用拆解、分选、粉碎、筛分等预处理后，再高温除粘结剂、氢氧化钠除铝等工艺后，得到含钴等失活正极材料，接着采用硫酸和双氧水体系浸出、萃取除杂，得纯净的含钴溶液等，再萃取或沉淀钴，制备硫酸钴、草酸钴或碳酸钴，处理工序多，流程长。其中许多企业在剥离电池时还大量采用手工原始方法，劳动强度大，效率极低。由于人工费用高，大幅度增加了处理成本。

[0010] 澳大利亚奥斯墨特 (AUSMELT) 技术处理失效锂离子电池是通过添加硫化剂来实现的，经高温熔炼，使电池中的有价物富集于冰铜中。低价值的元素和无需回收的成分被氧化入渣，塑料在炉子顶部被燃烧，可为炉子提供部分供热。烟气的迅速冷却以及烟气中存在硫，有利于防止二恶英、呋喃类的生成。但该工艺必须与现有大型冶金设备和工艺相结合。

[0011] 比利时优美科公司 (Umicore) 是世界最大的金属生产和资源循环利用企业之一，采用高温熔炼法处理含钴电池，产出合金，再用湿法方法生产钴化合物产品，采用特殊工艺，控制了烟气中二恶英的产生。工艺先进，处理规模大，达到欧洲环保标准，回收率高。但整个流程中设备投资巨大，适合于资源循环利用产业链完整的国家和地区，需要一定的处

理规模。

[0012] 失效锂离子电池中聚乙烯隔膜韧性强,将电极材料包裹,聚偏二氟乙烯粘结剂则将正极材料牢牢粘附在铝集流体上,较难剥落,阻碍了金属元素的浸出提取。采用有机溶剂溶解粘结剂时所使用的溶剂价格昂贵,另外单独将电极材料与电池中的其它材料分开也有一定的难度。而采用焙烧预处理法去除有机物则较简单,减少了电极材料的分离工序和设备,获得含金属的焙烧产物,但焙烧将产生严重毒性的氟化氢、二恶英和呋喃类等气体,污染环境,还产生了大量新的含钴物相,如四氧化三钴等,浸出、提取困难,十分不利于钴的回收,焙烧时还使锡铅焊料等变得易于浸出,使后续溶液杂质含量增大。目前国内存在的不同工艺方法,回收金属时使用的化学药剂种类多,流程长,废物产生量大,成本较高。此外,由于国内失效锂离子电池较难收集,很难达到大规模集中处理的要求,一般处理企业的规模普遍都较小。

[0013] 由于锂离子电池的结构比较特殊,主要有价物质-钴酸锂与铝箔集流体粘合紧密,不仅不易解体和破碎,而且在筛分和磁选时,钴酸锂的机械夹带损失严重,回收率很低,这是导致整个工艺中钴、铜、锂综合回收率低的主要原因,目前一般处理方法效率也低。以非晶型柠檬酸盐沉淀法为例,其有价金属钴、铜、锂的综合回收率只有约 50%,且由于处理工序较多,所用的各种试剂比较昂贵,处理成本较高。

[0014] 本发明针对失效锂离子电池的材料特点、回收处理企业的规模和技术水平,公开一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的方法,采用特殊试剂,进行直接加压浸出,该方法工艺简单,所用设备少。

## 发明内容

[0015] 本发明的目的是:提供一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的简单方法,可使失效锂离子电池中的钴酸锂直接材料化;适用于不同规模和技术水平的企业及处理量,大幅度减少处理工序,提高处理效率,降低成本,减小污染物的产生,并在处理时使失效锂离子电池中的锂、钴元素直接材料化,生产钴酸锂,用于锂离子电池的制备。其工艺包括:以含钴酸锂的失效锂离子电池为原料,经过破碎、加压浸出、沉淀、沉淀焙烧工序,直接制备钴酸锂;该方法不需要剥离或焙烧电池材料,也不需要分离正极材料等,使用药剂单一,处理效率高,中间废物、废液产出少,流程短、处理成本低。该方法还可应用于锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴酸锂及其它锂离子电池多元正极材料的处理和直接材料化。

[0016] 本发明的目的是通过以下方案实现的:

[0017] 1、处理工艺过程包括:常温下先用机械破碎机将失效锂离子电池或生产钴酸锂电池时的边角废料破碎至小于  $3 \sim 10\text{mm}^2$  碎料,用稀硫酸水溶液洗涤二次,然后加入含醋酸、硫酸、盐酸或硝酸的水溶液,制得电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜,升高釜内温度,控制釜内温度为  $50 \sim 150^\circ\text{C}$ ,通入或加入浸出添加剂,搅拌浸出,接着将混合物水溶液冷却、过滤,在滤液中加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂中的一种,或加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种形成复合沉淀剂,获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的混合物沉淀,经烘干、高温焙烧,产出钴酸锂。

[0018] 2、失效锂离子电池原料包括各种含钴酸锂的失效可充式二次锂离子电池,以及生产钴酸锂电池时的边角废料。

[0019] 3、常温下用机械破碎机将失效锂离子电池破碎至小于 $3 \sim 10\text{mm}^2$ 碎料,不需要将碎料分选、筛分,用 $2 \sim 5\text{g/L}$ 的稀硫酸水洗涤二次,洗涤后滤干水,然后再加入水和醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,调配成电池碎料与酸的混合物水溶液,酸浓度为 $0.2 \sim 3.5\text{mol/L}$ ,液固比 $3 \sim 20 : 1$ 。

[0020] 4、将电池碎料与酸的混合物水溶液装入密闭的压力反应釜内,升高釜内温度,控制温度为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0021] 5、压力反应釜内温度达到一定时,通入二氧化硫或氢气中的一种,二氧化硫或氢气的分压为 $0.005 \sim 0.8\text{MPa}$ ;或加入水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖中的一种,水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖在水溶液中的浓度为 $3 \sim 20\text{g/L}$ ;压力反应釜内混合物水溶液浸出反应时间为 $0.5 \sim 2.5\text{h}$ 。

[0022] 6、浸出反应后,将压力反应釜内的电池碎料与酸的混合物水溶液冷却至 $85^\circ\text{C}$ 下,并将釜内压力降低至常压,放出混合物水溶液,经过滤,得到含锂、钴的滤液,洗涤滤渣一次,洗水与滤液混合,获得含锂、钴的滤液。

[0023] 7、在含锂、钴的滤液中加入浓度为 $1 \sim 5\text{mol/L}$ 的碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂水溶液,或加入浓度 $1 \sim 5\text{mol/L}$ 碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与浓度为 $0.5 \sim 4\text{mol/L}$ 的氢氧化钠、氢氧化钾中的一种组成复合沉淀剂水溶液,至滤液的pH值至 $6.5 \sim 13$ ,过滤后获得含碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的沉淀物,用水洗涤二次,经 $80 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干,用少量碳酸锂或碳酸钴或四氧化三钴调整锂钴比,在 $600 \sim 950^\circ\text{C}$ 高温焙烧,产出钴酸锂。

[0024] 本发明与现有公知技术比较具有的优点和积极效果是:失效锂离子电池不经过拆解、焙烧、筛分等预处理,节省大量人工费用,无焙烧所产生的严重毒性的氟化氢、二恶英和呋喃类气体,不需要先分离正极材料和提取钴酸锂富集物,减少了钴酸锂分散在不同物料的可能性,大幅减少了处理工序,降低了处理成本;在密闭的压力反应釜内采用特殊的浸出试剂浸出,反应速度快,浸出效率高,浸出溶液纯度高,可直接用于制备钴酸锂,产品附加值高,特别适应于中小企业处理规模,是一种失效锂离子电池和生产钴酸锂电池时的边角废料等直接材料化的有效方法。

### 具体实施方式

[0025] 对本发明的实施方式,特别是制备方法加以说明。但在实施本发明时,并不限于以下说明中列出的各种原料、试剂、溶液等的具体数值,本领域技术人员可以根据权利要求书公开的范围加以适当改变。

[0026] 本发明涉及的一种直接用失效锂离子电池制备钴酸锂的简单方法,将失效锂离子电池在 $3 \sim 10\%$ 的氯化钠溶液中浸泡 $3 \sim 8$ 小时,放除剩余电量,在常温下用机械破碎机将失效锂离子电池或生产钴酸锂电池时的边角废料破碎至小于 $3 \sim 10\text{mm}^2$ 碎料,用 $2 \sim 5\text{g/L}$ 稀硫酸水溶液洗涤二次,然后加入水和醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,配制醋酸、硫酸、盐酸或硝酸的水溶液,制得电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜,升高釜内温度,控制釜内温度为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ ,通入或加入浸出添加剂二氧化硫、氢气中的一种,或加入水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖,搅拌浸出 $0.5 \sim 2.5\text{h}$ ,接着将混合物水溶液冷却、过滤,在滤液中加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂中的一种,或加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸

铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种组成的复合沉淀剂,获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的混合物沉淀,经烘干、高温焙烧,产出钴酸锂产品。

[0027] 实施时按以下步骤进行:

[0028] 步骤 1、放电处理

[0029] 将失效锂离子电池在 3 ~ 10% 的氯化钠溶液中浸泡 3 ~ 8 小时,放除剩余电量;当处理生产钴酸锂电池时的边角废料时,不需要进行放电处理。

[0030] 步骤 2、破碎洗涤

[0031] 常温下用机械破碎机将失效锂离子电池或边角废料破碎至小于 3 ~ 10mm<sup>2</sup> 碎料,不需要将碎料分选、筛分,用 2 ~ 5g/L 的稀硫酸水洗涤二次,洗涤后滤干水;当处理钴酸锂电池时的边角废料时,不需要进行稀硫酸水溶液洗涤。

[0032] 步骤 3、溶液配制

[0033] 在破碎后的电池碎料中加入水和醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,按酸浓度为 0.2 ~ 3.5mol/L,液固比 3 ~ 20 : 1,调配成电池碎料与酸的混合物水溶液。

[0034] 其中优选的酸浓度为 0.6 ~ 2mol/L。

[0035] 步骤 4、浸出

[0036] 将电池碎料与酸的混合物水溶液装入密闭的压力反应釜内,升高釜内温度,当压力反应釜内温度达到 50 ~ 150℃ 时,通入二氧化硫或氢气中的一种,二氧化硫或氢气的分压为 0.005 ~ 0.8MPa;或通过中间加料罐加入水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖中的一种,水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖在水溶液中的浓度为 3 ~ 20g/L;压力反应釜内混合物水溶液浸出反应时间为 0.5 ~ 2.5h。

[0037] 其中优选的二氧化硫或氢气的分压为 0.02 ~ 0.5MPa。

[0038] 步骤 5、出料和过滤

[0039] 浸出反应后,将压力反应釜内的电池碎料与酸的混合物水溶液冷却至 85℃ 下,并将釜内压力降低至常压,放出混合物水溶液,经过滤,得到含锂、钴的滤液,洗涤滤渣一次,洗水与滤液混合,获得含锂、钴的滤液。

[0040] 步骤 6、沉淀

[0041] 在含锂、钴的滤液中加入浓度为 1 ~ 5mol/L 的碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂水溶液中的一种,或加入浓度 1 ~ 5mol/L 碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与浓度为 0.5 ~ 4mol/L 的氢氧化钠、氢氧化钾中的一种组成复合沉淀剂水溶液,至滤液的 pH 值至 6.5 ~ 13,过滤后获得含碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的沉淀物,用水洗涤二次。

[0042] 其中优选的沉淀剂水溶液中碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵浓度为 2.5 ~ 3.5mol/L,或浓度 2 ~ 3mol/L 的碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与浓度为 1 ~ 2mol/L 的氢氧化钠、氢氧化钾中的一种组成复合沉淀剂水溶液。

[0043] 当加入水合肼、亚硫酸钠、葡萄糖添加剂中的一种时,优选的沉淀剂为浓度 2 ~ 3mol/L 的碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与浓度为 1 ~ 2mol/L 的氢氧化钠、氢氧化钾中的一种组成复合沉淀剂水溶液。

[0044] 步骤 7、钴酸锂合成

[0045] 碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的沉淀物在 80 ~ 110℃ 下烘干 4 ~ 12h,分析化学成分,调整锂与钴的摩尔比为 1.03 ~ 1.07 : 1,当偏离该摩尔比时,用少量碳酸锂



或碳酸钴或四氧化三钴调整锂钴摩尔比,混合均匀,然后在 600 ~ 950°C 高温焙烧 4 ~ 12h, 产出钴酸锂。

[0046] 以下结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0047] 实施例一

[0048] 取每块重约 54g 的手机用失效锂离子电池 8 块,放入 1000ml 玻璃烧杯中,加入 5% 的氯化钠水溶液 400ml,浸泡 5 小时,放除剩余电量,在氯化钠水溶液中已无气泡冒出时,取出电池,用少量水冲洗;在常温下用机械破碎机将失效锂离子电池破碎至小于 3 ~ 6mm<sup>2</sup> 碎料,用 3g/L 稀硫酸水溶液洗涤二次。

[0049] 将电池碎料放入 5000ml 玻璃烧杯中,然后加入水和盐酸,配成 2500ml 盐酸浓度 1.8mol/L 的水溶液,形成电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜内;升高釜内温度,控制釜内温度为 95°C,通入二氧化硫气体,分压为 0.03MPa,搅拌浸出 1.5h,接着将混合物水溶液冷却至 75°C,并将釜内压力降低至常压,放出混合物水溶液,过滤后将电池碎料与酸的混合物水溶液分离,得到含锂、钴的滤液,洗涤滤渣一次,洗水与滤液混合,获得含锂、钴的滤液,在滤液中加入浓度为 2.5mol/L 的碳酸钠水溶液,至滤液的 pH 值至 10,过滤后获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的混合物,用水洗涤二次,100°C 烘干,调整锂与钴的摩尔比在 1.03 ~ 1.07 : 1 范围内,加入 0.27g 碳酸锂,研磨混合均匀,装入氧化铝坩埚,800°C 下焙烧 6h,经 X-射线衍射仪测定,为钴酸锂物相结构,无其它杂质衍射峰,产物为纯钴酸锂。

[0050] 以醋酸、盐酸、硫酸或硝酸中的一种或多种组合,代替盐酸,配制电池碎料与酸的混合物水溶液,采用上述工艺方法,同样可处理失效锂离子电池,得到纯钴酸锂。

[0051] 以醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,配制电池碎料与酸的混合物水溶液,以氢气代替二氧化硫气体,采用上述工艺方法,同样可处理失效锂离子电池,得到纯钴酸锂。

[0052] 在含锂、钴的滤液中加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂中的一种,或加入碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种形成复合沉淀剂,代替碳酸钠沉淀剂,配制沉淀剂水溶液,采用上述工艺方法,同样可处理失效锂离子电池,得到纯钴酸锂。

[0053] 实施例二

[0054] 取生产钴酸锂电池时的边角废料 300g,主要组成为铝箔、粘结剂、LiCoO<sub>2</sub> 和碳粉,在常温下用机械破碎机将边角废料破碎至小于 5 ~ 10mm<sup>2</sup> 的碎料。

[0055] 将碎料放入 5000ml 玻璃烧杯中,然后加入水和盐酸、硝酸两种酸,配成 3000ml 盐酸浓度 0.8mol/L、硝酸浓度 1.0mol/L 的混合酸水溶液,形成电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜内;升高釜内温度,控制釜内温度为 110°C,通入氢气,分压为 0.3MPa,搅拌浸出 2h,接着将混合物水溶液冷却至 75°C,并将釜内压力降低至常压,放出混合物水溶液,过滤后将电池碎料与酸的混合物水溶液分离,得到含锂、钴的滤液,洗涤滤渣一次,洗水与滤液混合,获得含锂、钴的滤液,在滤液中加入浓度为 2.5mol/L 的碳酸铵与浓度为 1.2mol/L 的氢氧化钠的混合水溶液,至滤液的 pH 值至 11.5,过滤后获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的混合物,用水洗涤二次,105°C 烘干后研磨混合均匀,测得锂与钴的摩尔比在 1.03 ~ 1.07 : 1 范围内,装入氧化铝坩埚,750°C 下焙烧 6h,经 X-射线衍射

仪测定,为钴酸锂物相结构,无其它杂质衍射峰,产物为纯钴酸锂。

[0056] 以醋酸、盐酸、硫酸或硝酸中的一种或多种,代替盐酸与硝酸混合酸组成的水溶液,配制电池碎料与酸的混合物水溶液,采用上述工艺方法,同样可处理生产钴酸锂电池时的边角废料,得到纯钴酸锂。

[0057] 以醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,配制电池碎料与酸的混合物水溶液,以二氧化硫代替氢气气体,采用上述工艺方法,同样可处理生产钴酸锂电池时的边角废料,得到纯钴酸锂。

[0058] 在含锂、钴的滤液中加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵沉淀剂中的一种,或加入碳酸钠、碳酸钾和碳酸铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种形成复合沉淀剂,代替碳酸铵与氢氧化钠组成的复合沉淀剂,配制沉淀剂水溶液,采用上述工艺方法,同样可处理生产钴酸锂电池时的边角废料,得到纯钴酸锂。

[0059] 实施例三

[0060] 取每块重约 35g 的手机用失效锂离子电池 10 块,放入 1000ml 玻璃烧杯中,加入 5% 的氯化钠水溶液 400ml,浸泡 4 小时,放除剩余电量,在氯化钠水溶液中已无气泡冒出,取出电池,用少量水冲洗;在常温下用机械破碎机将失效锂离子电池破碎至小于  $5 \sim 8\text{mm}^2$  碎料,用 3g/L 稀硫酸水溶液洗涤二次;再取生产钴酸锂电池时的边角废料 50g,主要含粘结剂、 $\text{LiCoO}_2$  和碳粉,在常温下用机械破碎机将边角废料破碎至小于  $4 \sim 6\text{mm}^2$  的碎料;将两种电池碎料混合。

[0061] 电池碎料放入 5000ml 玻璃烧杯中,然后加入水和硫酸、醋酸两种酸,配成 3500ml 硫酸浓度 1.2mol/L、醋酸浓度 1.5mol/L 的混合酸水溶液,形成电池碎料与酸的混合物水溶液,装入密闭的压力反应釜内;升高釜内温度,控制釜内温度为  $120^\circ\text{C}$ ,通过中间加料罐加入水合肼,在水溶液中的水合肼浓度为 14g/L;搅拌浸出 2h,接着将混合物水溶液冷却至  $75^\circ\text{C}$ ,并将釜内压力降低至常压,放出混合物水溶液,过滤后将电池碎料与酸的混合物水溶液分离,得到含锂、钴的滤液,洗涤滤渣一次,洗水与滤液混合,获得含锂、钴的滤液,在滤液中加入浓度为 2.2mol/L 的碳酸钾与浓度为 1.5mol/L 的氢氧化钾的混合水溶液,至滤液的 pH 值至 12,过滤后获得碳酸锂与碳酸钴、氢氧化钴、碱式碳酸钴的混合物,用水洗涤二次,  $100^\circ\text{C}$  烘干,调整锂与钴的摩尔比在 1.03 ~ 1.07 : 1 范围内,加入 0.18g 碳酸锂,研磨混合均匀,装入氧化铝坩埚,  $700^\circ\text{C}$  下焙烧 8h,经 X-射线衍射仪测定,为钴酸锂物相结构,无其它杂质衍射峰,产物为纯钴酸锂。

[0062] 以醋酸、盐酸、硫酸或硝酸中的一种或多种,代替硫酸与醋酸两种混合酸组合,配制电池碎料与酸的混合物水溶液,采用上述工艺方法,同样可处理失效锂离子电池与生产钴酸锂电池时的边角废料组成的混合碎料,得到纯钴酸锂。

[0063] 以醋酸、硫酸、盐酸或硝酸中的一种或多种,配制电池碎料与酸的混合物水溶液,以亚硫酸钠或葡萄糖代替水合肼,采用上述工艺方法,同样可处理失效锂离子电池与生产钴酸锂电池时的边角废料组成的混合碎料,得到纯钴酸锂。

[0064] 在含锂、钴的滤液中加入碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵中的一种与氢氧化钠、氢氧化钾中的一种形成复合沉淀剂,代替碳酸钾与氢氧化钾组成的混合沉淀剂,配制沉淀剂水溶液,采用上述工艺方法,同样可处理失效锂离子电池与生产钴酸锂电池时的边角废料组成的混合碎料,得到纯钴酸锂。